

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-228302

(43)Date of publication of application : 15.08.2000

(51)Int.Cl.

H01C 7/10
C04B 35/453

(21)Application number : 11-027501

(71)Applicant : IGA ATSUSHI

(22)Date of filing : 04.02.1999

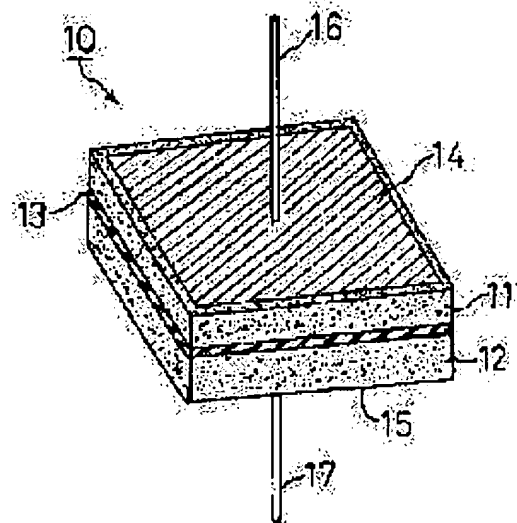
(72)Inventor : IGA ATSUSHI

(54) ZINC OXIDE BASED PORCELAIN LAMINATED MEMBER, ITS MANUFACTURE AND ZINC OXIDE VARISTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a zinc oxide based varistor for low voltage which has small capacitance and superior surge absorbing characteristic of a zinc oxide based varistor, and its manufacturing method.

SOLUTION: Zinc oxide based porcelains 11, 12 constituted of sintered members, whose main component is zinc oxide containing at least one from MnO, CoO, Fe₂O₃, NiO, MgO, Al₂O₃ and BeO are formed. An oxide film containing synthetic oxides, in which mixture composed of at least two oxides from Bi₂O₃, Sb₂O₃, B₂O₃, Cr₂O₃, PbO, TiO₂, SiO₂, SnO₂, Ta₂O₅, GeO₂, BaO, SrO, Y₂O₃, Pr₂O₃, CoO and MnO is thermally treated in the range of 400-700°C is formed between the two zinc oxide based porcelains. A heat treatment is performed at 700-1,000°C, and zinc oxide based porcelain laminated members are formed. Electrodes 14, 15 are formed on the members, lead wires 16, 17 are fixed to the electrodes, and a zinc oxide based varistor 10 for low voltage having small capacitance is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-228302
(P2000-228302A)

(43) 公開日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 C 7/10		H 0 1 C 7/10	4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/453		C 0 4 B 35/00	Q 5 E 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-27501

(22) 出願日 平成11年2月4日 (1999.2.4)

(71) 出願人 597062546
伊賀 篤志
大阪府高槻市大和1丁目14番11号
(72) 発明者 伊賀 篤志
大阪府高槻市大和1丁目14番11号
(74) 代理人 100100631
弁理士 角南 孝一

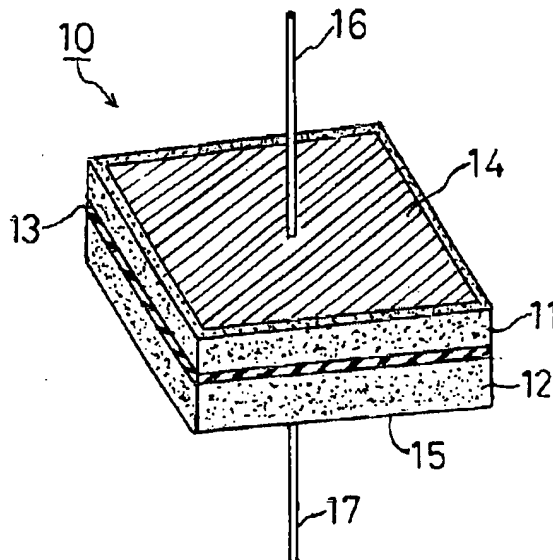
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛系磁器積層物とその製造方法および酸化亜鉛バリスタ

(57) 【要約】

【課題】低い静電容量をもち、酸化亜鉛系バリスタのすぐれたサージ吸収特性をもった低電圧用の酸化亜鉛系バリスタとその製造方法を提供する。

【解決手段】 MnO、CoO、Fe₂O₃、NiO、MgO、Al₂O₃、BeOのうちの少なくとも1つの酸化物を含有する酸化亜鉛主成分の焼結体よりなる酸化亜鉛系磁器を作成し、二個の酸化亜鉛系磁器間に、Bi₂O₃、Sb₂O₃、B₂O₃、Cr₂O₃、PbO、TiO₂、SiO₂、SnO₂、Ta₂O₅、GeO₂、BaO、SrO、Y₂O₃、Pr₂O₃、CoO、MnOのうちの少なくとも2つの酸化物よりなる混合物に400℃～700℃の範囲の熱処理を施した合成酸化物を含有する酸化物膜を形成し、700℃～1000℃の温度で熱処理を施して酸化亜鉛系磁器積層物を作成し、これに電極を形成し、電極にリード線を付け、低い静電容量をもつ低電圧用酸化亜鉛バリスタを得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化マンガン (MnO)、酸化コバルト (CoO)、酸化鉄 (Fe_2O_3)、酸化ニッケル (NiO)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) および酸化ベリリウム (BeO) のうちの少なくとも1つの酸化物を含有する酸化亜鉛系磁器の面上に、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化アンチモン (Sb_2O_3)、酸化ホウ素 (B_2O_3)、酸化クロム (Cr_2O_3)、酸化鉛 (PbO)、酸化チタン (TiO_2)、酸化珪素 (SiO_2)、酸化スズ (SnO_2)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、酸化ゲルマニウム (GeO_2)、酸化バリウム (BaO)、酸化ストロンチウム (SrO)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化プラセオジウム (Pr_2O_3)、酸化コバルト (CoO)、酸化マンガン (MnO)、C、O のうちの少なくとも2つの酸化物を含有する酸化物膜を介して前記酸化亜鉛系磁器と同種の酸化亜鉛系磁器が積層されてなる酸化亜鉛系磁器積層物。

【請求項2】 MnO 、 CoO 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 BeO のうちの少なくとも1つの酸化物を含有する酸化亜鉛系磁器の面上二カ所に、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 B_2O_3 、 Cr_2O_3 、 PbO 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 、 GeO_2 、 BaO 、 SrO 、 Y_2O_3 、 Pr_2O_3 、 CoO 、 MnO のうちの少なくとも2つの酸化物を含有する酸化物膜を介して前記酸化亜鉛系磁器と同種の酸化亜鉛系磁器が積層されてなる酸化亜鉛系磁器積層物。

【請求項3】酸化亜鉛系磁器の面上二カ所が、酸化亜鉛系磁器の異なった面である請求項2記載の酸化亜鉛系磁器積層物。

【請求項4】 MnO 、 CoO 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 BeO のうちの少なくとも1つの酸化物を含有する酸化亜鉛系磁器と、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 B_2O_3 、 Cr_2O_3 、 PbO 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 、 GeO_2 、 BaO 、 SrO 、 Y_2O_3 、 Pr_2O_3 、 CoO 、 MnO のうちの少なくとも2つの酸化物を含む酸化物膜とが交互に積層されてなる酸化亜鉛系磁器積層物。

【請求項5】酸化物膜が、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 B_2O_3 、 Cr_2O_3 、 PbO 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 、 GeO_2 、 BaO 、 SrO 、 Y_2O_3 、 Pr_2O_3 、 CoO 、 MnO のうちの少なくとも2つの酸化物よりなる混合物に $350^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の範囲の熱処理を施して得た合成酸化物を含有する酸化物膜よりなる請求項1、2または請求項4記載の酸化亜鉛系磁器積層物。

【請求項6】 ZnO 粉に、 MnO 、 CoO 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 BeO のうちの少なくとも1つの酸化物を添加し混合・成型し焼結して酸化亜鉛系磁器を得る工程と、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 B_2O_3 、 Cr_2O_3 、 PbO 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 、 GeO_2 、 BaO 、 SrO 、 Y_2O_3 、 Pr_2O_3 、 CoO 、 MnO のうちの少なくとも2つの酸化物粉体よりなる混合物に $350^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の範囲の熱処理を施し、合成酸化物粉を作成する工程と、前記酸化亜鉛系磁器上に前記合成酸化物粉を含有する酸化物膜を形成する工程と、前記の酸化物膜を介して前記酸化亜鉛系磁器を積層する工程を含有する酸化亜鉛系磁器積層物の製造方法。

【請求項7】電極が形成された酸化亜鉛系磁器積層物がバリスタである請求項1、2、3、4、または請求項5に記載の酸化亜鉛系磁器積層物よりなる酸化亜鉛バリスタ。

【請求項8】焼成時に酸化亜鉛系磁器積層物の外部に銀または銀系合金の電極が同時に形成されてなる請求項7に記載の酸化亜鉛バリスタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電気回路中に発生するサージの吸収などに用いられる酸化亜鉛バリスタ用酸化亜鉛系磁器積層物とその製造方法および酸化亜鉛バリスタに関する。

【0002】

【従来の技術】酸化亜鉛バリスタには大きく分けて粒界バリア型と表面バリア型の二種類があり、前者の粒界バリア型酸化亜鉛バリスタは酸化亜鉛主体の焼結体を構成する酸化亜鉛粒子と酸化亜鉛粒子の間のいわゆる粒界に電流の流れを調整するバリアを形成してバリスタ特性を生ぜしめたものであり、後者の表面バリア型酸化亜鉛バリスタは酸化亜鉛主体の焼結体の表面に金属を接触し焼結体の表面にショットキー型のバリアを形成せしめたものである。

【0003】前者の粒界バリア型酸化亜鉛バリスタは、 ZnO と基本添加物である Bi_2O_3 、 MnO および CoO と、さらに性能向上のために添加される各種の酸化物とを含む酸化亜鉛原料粉末を成型し焼成することによって得られる酸化亜鉛系磁器を用いて製造される。かくして製造された酸化亜鉛系磁器の焼結体では、構成する酸化亜鉛粒子の粒界に沿って両側のそれぞれの酸化亜鉛粒子の内部に空乏層が形成され、電流を阻止するショットキー型のバリアが粒界に形成される。この場合粒界の両側にショットキー型のバリアが形成されるのでダブルショットキー型のバリアが形成されるともいわれている。このバリアが存在するため、酸化亜鉛系磁器に電極を形成し電圧を印可してもはじめは電流が流れず、電圧がバリスタ電圧と称される立ち上がり電圧に達すると急激に電流が流れ始め、いわゆるバリスタ特性が現れる。

【0004】粒界バリア型酸化亜鉛バリスタの立ち上がり電圧は、素子の電極間に存在する粒界の数にほぼ比例して上昇することが知られている。厚さ1mmあたり300Vくらいの高電圧用の酸化亜鉛バリスタを製造するためには、平均粒径10 μm 程度の粒径の小さい ZnO 粒子を有する焼結体を製造することが必要である。そこで従来は、高電圧用の酸化亜鉛バリスタを製造するためには Sb_2O_3 などの ZnO 粒子の粒成長抑制剤を添加することによって、 ZnO 粒子の成長を抑制する方法が用いられてきた。 Sb_2O_3 は、酸化亜鉛バリスタの非直線抵抗特性を安定化させるという重要な働きも行う。粒界バリア型酸化亜鉛バリスタでは厚さ1mmあたり20Vくらいの立ち上がり

電圧の低電圧用酸化亜鉛バリスタを製造するためには、平均粒径150 μ m程度の粒径の大きいZnO粒子を有する焼結体を製造することが必要である。そこで従来は、低電圧用の酸化亜鉛バリスタを製造するためにはTiO₂などのZnO粒子の粒成長促進剤を添加することによって、ZnO粒子の成長を図る方法が用いられてきた。

【0005】なお、立ち上がり電圧とは、通常バリスタに1mAの電流を流した時の両端子間の電圧をいい、V1mAで表わされる。前者の粒界バリア型酸化亜鉛バリスタでは厚みが1mmの試料に1mAの電流を流した時の両端子間の電圧はこの材料の定数の一つとし、V1mA/mmで表わされることがある。これは試料1mmの厚み当たりの立ち上がり電圧ということになる。酸化亜鉛バリスタの電気特性は、しばしば先の立ち上がり電圧と非直線抵抗指数 α を用い、次式で表される。

$$I=(V/V_0)^\alpha$$

ここで I は素子を通る電流を、 V は素子の両端子間に印可された電圧を表す。 V_0 は常数である。なお、酸化亜鉛バリスタにおいて電気特性が優れているとは、たとえば、漏れ電流が少なく、非直線抵抗指数 α が高い特性をもつなどである。また、信頼性が優れているとは、長時間電圧を印加した場合、あるいは高温下で長時間電力負荷を加えた場合、さらには高電流パルス印加した場合等においても、電気特性の低下などがなく、もとの電気特性が維持されるなどの事項が挙げられる。現在、市場にでている酸化亜鉛バリスタのほとんどが前者の粒界バリア型酸化亜鉛バリスタに属する。

【0006】一方、後者の表面バリア型酸化亜鉛バリスタは、酸化亜鉛主体の焼結体の表面に、ガラスフリットなどを含有する銀などの金属ペーストを塗布し熱処理を施して製造される。かくして製造された酸化亜鉛バリスタでは主体の焼結体の表面に沿って酸化亜鉛焼結体の内部に空乏層が形成され、酸化亜鉛焼結体表面に電流を阻止するショットキー型のバリアが形成される。このバリアが存在するため、焼結体の他の一方に電極を形成し電圧を印可してもはじめは電流が流れず、電圧がバリスタ電圧といわれる立ち上がり電圧に達すると急激に電流が流れ始め、いわゆるバリスタ特性が現れる。表面バリア型酸化亜鉛バリスタではショットキー型のバリアが一層であるので立ち上がり電圧はほぼ定まってくる。バリアの部分で電流が金属電極の側から酸化亜鉛焼結体に向かって流れる場合(順方向)には立ち上がり電圧は1V近くに達し、電流が酸化亜鉛焼結体の側から金属電極に向かって流れる場合(逆方向)には立ち上がり電圧は3V近傍の値をとる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】近年、電子回路のデジタル化がすすんでくると、高い周波数のノイズが発生して種々トラブルの原因となり、デジタル化された各種電子装置で高い周波数のノイズの除去が急務となって

いる。従来の粒界バリア型酸化亜鉛バリスタは優れたサージ吸収特性をもち、大きいサイズのものでは送配電回路におけるアレスタとして、また小さいサイズのものでは電子回路でサージアブソーバとして用いられてきている。しかるに、これらの酸化亜鉛バリスタではその静電容量が大きいと高い周波数のノイズを吸収できず、静電容量の小さい高周波用高性能の酸化亜鉛バリスタの実用化が望まれていた。とくに半導体を用いた回路では、立ち上がり電圧が10ボルト以下の低電圧用バリスタが求められる。

【0008】粒界バリア型酸化亜鉛バリスタでは、バリスタとしての立ち上がり電圧は素子の電極間の結晶粒界の数で決まる。酸化亜鉛バリスタの焼結体においては、酸化亜鉛結晶と酸化亜鉛結晶の間つまり1つの粒界の立ち上がり電圧が約3.0~3.3ボルトである。10ボルト以下の低電圧用バリスタを得ようとする結晶粒界の数が1~3個の焼結体に電極をつけることが必要となる。酸化亜鉛バリスタの粒界には液相焼結を促進するBi₂O₃と、粒界に沿って酸化亜鉛粒子内に空乏層を形成するため粒界に電子をトラップするCoOやMnOの存在が必要とされてきた。さらにバリスタとしての安定性を得るため、また非直線特性向上のためSb₂O₃の存在が不可欠であった。

【0009】酸化亜鉛バリスタの磁器の基本組成であるZnO-Bi₂O₃系には740℃の共晶温度をもつ共晶組成があるので、このZnOとBi₂O₃の二者は800℃近傍の温度においても容易に反応する。しかるにここにSb₂O₃が存在するとこの反応を妨げる。Sb₂O₃は、数百度になると昇華し酸化亜鉛表面を被ってしまつてSb₂O₃そのものがあるいはZnOとSb₂O₃の化合物が上記ZnOとBi₂O₃の二者の間の接触を妨げる。さらに、Sb₂O₃が先にZnOと反応し次にBi₂O₃と反応して化学的に安定な固相のバイロクロア相を形成する場合などがある。そのため、Sb₂O₃が添加されるとき、優れたバリスタ特性を得るためには1200℃以上の高温で焼成することが必要であった。

【0010】近年、製造技術の進展があつて、Sb₂O₃とBi₂O₃とを予め反応させておきこれを他の添加物と共にZnOに添加すると850~950℃の低い温度の焼成でも優れたバリスタが得られるようになった。これらの新しい技術で種々の、立ち上がり電圧が20V程度の信頼性の高い低電圧用バリスタが開発され、非直線抵抗指数 α 値が20~30で1000Amp/cm²(8×20 μ sec)にも耐えるものも開発されている。しかるにこれら低電圧用酸化亜鉛バリスタは静電容量が大きく高周波のノイズなどの吸収に用いることはできなかった。粒界バリア型酸化亜鉛バリスタの立ち上がり電圧はほぼ素子の電極間に存在する粒界の数で決まるが、素子の静電容量はコンデンサの場合と同様に電極面積に比例して大きくなり、電極間の絶縁層の厚みに反比例する。従つて立ち上がり電圧が低い素子では同時に粒界の数が少ないので

静電容量は大きい。電極直径が10mmのディスク型の実用的な酸化亜鉛バリスタの場合、立ち上がり電圧が十数ボルト程度まで低くできるがそのときの静電容量は10nF前後の値となった。さらに立ち上がり電圧を低くしようとすると、或いは電極面積を小さくしようとすると、立ち上がり電圧や静電容量のばらつきが急激に大きくなって生産が困難になった。上述したように、従来のZnO焼結体の作成方法では、電気特性および信頼性に優れた低静電容量の低電圧用酸化亜鉛バリスタを安定して製造することができなかった。焼結によって形成される粒界は自然発生的に生じたもので、従来の焼結法では粒界をコントロールして1層または2層のバリアをもつ焼結体を得ることは困難であった。

【0011】従来の粒界バリア型酸化亜鉛バリスタにおいて1つの粒界あたりの立ち上がり電圧を知るため酸化亜鉛バリスタの焼結体の1つの面上にマイクロ電極を形成し電流-電圧特性を求める実験が報告されていた。つまり、酸化亜鉛バリスタの焼結体の1つの面上に金属膜をつけ、エッチングなどの技術を駆使して適当にマイクロ電極を形成し、2電極間の粒界の数と電流-電圧特性との関係を求めていた。その結果、さきに記述したように1つの酸化亜鉛結晶粒界による立ち上がり電圧が約3.0~3.3ボルトであり、非直線抵抗特性の優れたものも観察された。しかし、これらはバリスタ特性を示すものの、データのばらつきが大きく、特性が不安定であり、実用素子として使用することは不可能であった。

【0012】一方において、酸化亜鉛単結晶の上に酸化ビスマスなどの薄膜を形成し、その上に直接電極を形成したり、あるいは酸化亜鉛薄膜を形成してその上に電極をつけたり、あるいは酸化ビスマス膜を酸化亜鉛単結晶で挟んで全体に熱処理を施すなどして1つの粒界をもつバリスタを得るための努力がなされてきた。しかし、得られたものは電気特性が不安定で、さらに非直線抵抗特性が優れず、素子として使用することは困難であった。これはこれらの実験に用いられたものでは実用化されている粒界バリア型酸化亜鉛バリスタの粒界と同等の粒界が形成されていないことによる。

【0013】表面バリア型酸化亜鉛バリスタにおいて、各種添加物を含有する酸化亜鉛主成分の焼結体と銀電極との組み合わせによるバリスタの特性向上が図られてきた。しかるに従来の表面バリア型酸化亜鉛バリスタは、粒界バリア型酸化亜鉛バリスタに比べると、電圧のバラツキが大きくまたパルスの印可に対する安定性がかなり低いものであった。特に焼き付け温度を高くするとパルスの印可にたいして安定性が増したが電圧のバラツキが大きくなった。表面バリア型酸化亜鉛バリスタは立ち上がり電圧が低く低電圧用バリスタに向いているが、電圧のバラツキ、パルス印可に対する安定性などで実用化が困難であった。

【0014】本発明は、上記従来の問題を解決するた

め、1対のバリア層をもつ非直線抵抗特性などの電気特性に優れた低静電容量の低電圧の酸化亜鉛バリスタを高歩留りで製造するための酸化亜鉛系磁器積層物とその製造方法を提供することを目的とする。そしてこれを多重化して所要の立ち上がり電圧や静電容量の酸化亜鉛バリスタを高歩留りで製造するための酸化亜鉛系磁器積層物とその製造方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の酸化亜鉛系磁器積層物は、MnO、CoO、Fe₂O₃、NiO、MgO、Al₂O₃、BeOのうちの少なくとも1つの酸化物を含有する酸化亜鉛系磁器の面上に、Bi₂O₃、Sb₂O₃、B₂O₃、Cr₂O₃、PbO、TiO₂、SiO₂、SnO₂、Ta₂O₅、GeO₂、BaO、SrO、Y₂O₃、Pr₂O₃、CoO、MnOのうちの少なくとも2つの酸化物を含有する酸化物膜を介して前記酸化亜鉛系磁器と同種の酸化亜鉛系磁器が積層されてなるという構成を備えたものである。

【0016】また、上記の酸化亜鉛系磁器積層物において、酸化物膜が、Bi₂O₃、Sb₂O₃、B₂O₃、Cr₂O₃、PbO、TiO₂、SiO₂、SnO₂、Ta₂O₅、GeO₂、BaO、SrO、Y₂O₃、Pr₂O₃、CoO、MnOのうちの少なくとも2つの酸化物よりなる混合物に350℃~700℃の範囲の熱処理を施して得た合成酸化物を含有する酸化物膜よりなるという構成を備えたものである。

【0017】また、前記目的を達成するため、本発明の酸化亜鉛系磁器積層物は、MnO、CoO、Fe₂O₃、NiO、MgO、Al₂O₃、BeOのうちの少なくとも1つの酸化物を含有する酸化亜鉛系磁器の面上二カ所に、Bi₂O₃、Sb₂O₃、B₂O₃、Cr₂O₃、PbO、TiO₂、SiO₂、SnO₂、Ta₂O₅、GeO₂、BaO、SrO、Y₂O₃、Pr₂O₃、CoO、MnOのうちの少なくとも2つの酸化物を含有する酸化物膜を介して前記酸化亜鉛系磁器と同種の酸化亜鉛系磁器が積層されてなるという構成を備えたものである。

【0018】また、上記の酸化亜鉛系磁器積層物において、酸化亜鉛系磁器の面上二カ所が、前記酸化亜鉛系磁器の異なった面であるという構成を備えたものであり、さらに上記の酸化亜鉛系磁器積層物において、酸化物膜が、Bi₂O₃、Sb₂O₃、B₂O₃、Cr₂O₃、PbO、TiO₂、SiO₂、SnO₂、Ta₂O₅、GeO₂、BaO、SrO、Y₂O₃、Pr₂O₃、CoO、MnOのうちの少なくとも2つの酸化物よりなる混合物に350℃~700℃の範囲の熱処理を施して得た合成酸化物を含有する酸化物膜よりなるという構成を備えたものである。

【0019】さらにまた、前記目的を達成するため、本発明の酸化亜鉛系磁器積層物は、MnO、CoO、Fe₂O₃、NiO、MgO、Al₂O₃、BeOのうちの少なくとも1つの酸化物を含有する酸化亜鉛系磁器と、Bi₂O₃、Sb₂O₃、B₂O₃、Cr₂O₃、PbO、TiO₂、SiO₂、SnO₂、Ta₂O₅、GeO₂、BaO、SrO、Y₂O₃、Pr₂O₃、CoO、MnOのうちの少なくとも2つの酸化物を含む酸化物膜とが交互に積層されてなるという構成を

備えたものである。

【0020】また、上記の酸化亜鉛系磁器積層物において、酸化物膜が、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 B_2O_3 、 Cr_2O_3 、 PbO 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 、 GeO_2 、 BaO 、 SrO 、 Y_2O_3 、 Pr_2O_3 、 CoO 、 MnO のうちの少なくとも2つの酸化物よりなる混合物に350℃～700℃の範囲の熱処理を施して得た合成酸化物を含有する酸化物膜よりなるという構成を備えたものである。

【0021】次に、前記目的を達成するため、本発明の酸化亜鉛系磁器積層物の製造方法は、 ZnO 粉体に MnO 、 CoO 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 BeO のうちの少なくとも1つの酸化物を添加し混合・成型し、焼結して酸化亜鉛系磁器を得る工程と、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 B_2O_3 、 Cr_2O_3 、 PbO 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 、 GeO_2 、 BaO 、 SrO 、 Y_2O_3 、 Pr_2O_3 、 CoO 、 MnO のうちの少なくとも2つの酸化物よりなる混合物に350℃～700℃の範囲の熱処理を施した合成酸化物を作成する工程と、前記酸化亜鉛系磁器上に前記合成酸化物を含有する酸化物膜を形成する工程と、前記の酸化物膜を介して前記酸化亜鉛系磁器を積層する工程を含有するという構成を備えたものである。

【0022】次に、本発明においては、電極を形成した酸化亜鉛系磁器積層物がバリスタであるという構成を備えたものである。前記バリスタにおいては電極を酸化亜鉛系磁器積層物と一体焼成したことが望ましい。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明では、二つの酸化亜鉛系磁器の磁器界に高温で液相を形成する酸化物膜を配置し熱処理を施した酸化亜鉛系磁器積層物を構成する。そしてこれに電極を形成するとバリスタが得られる。かくして得られたものは界面バリスタ型酸化亜鉛バリスタに属する。

【0024】従来の界面バリスタ型酸化亜鉛バリスタにおいては、酸化亜鉛、界面準位形成に寄与する遷移金属酸化物、液層形成物の酸化ビスマスなどを混合し成型して焼成し電極をつけてバリスタを得ていた。かくして得たバリスタでは酸化亜鉛粒子界の全てにわたって界面準位が形成され、それぞれの界面がダブル・ショットキー型のバリスタを持つ。

【0025】本発明の酸化亜鉛系磁器積層物を構成する酸化亜鉛系磁器は高密度に焼結し、二つの酸化亜鉛系磁器界に高温熱処理に際し液相形成に関わる酸化物膜を配置し熱処理を施しても発生する液相が酸化亜鉛系磁器内の酸化亜鉛粒子と酸化亜鉛粒子の粒界には拡散しないように調整される。そして熱処理に際しは二つの酸化亜鉛系磁器界にのみ液相が形成され、熱処理を受けた酸化亜鉛系磁器積層物は酸化亜鉛系磁器それぞれの面に沿ってのみ界面準位が形成されたものとする。高い密度をもつ酸化亜鉛系磁器は酸化亜鉛と鉄族遷移金属酸化物などの混合物を成型し焼成して作成される。酸化亜鉛系磁器の焼成に際しては、高い密度を持たしめるために原材料

を調整し高温で焼成したり、CIP成型して焼成される。さらに密度を高めるためにホットプレス法で焼成したり、あるいはHIP処理を施すことが行われる。酸化亜鉛系磁器界の接合をよくするため、それぞれの酸化亜鉛系磁器の表面を研磨してフラットな面をもたしめ、二つの研磨を施された酸化亜鉛系磁器を液相形成に関わる酸化物膜を介して接合し、熱処理を施して酸化亜鉛系磁器積層物を得る。

【0026】一方、酸化亜鉛系磁器の主成分でもある ZnO と、これと高温で反応する液相形成に関わる酸化物膜の働きについて詳しく解析した。その結果、 Sb_2O_3 、 SnO_2 などが単独で未反応のまま液相形成に関わる酸化物膜中に添加されていると、これらはかなり低い温度で昇華するなどして、酸化亜鉛系磁器の表面に付着し、酸化亜鉛と固相反応して、強固な固相の化合物薄膜を形成し、高温で起きるべき酸化亜鉛と液相との反応を妨げる。 Sb_2O_3 、 SnO_2 などはバリスタの信頼性を向上するためには重要な物質であるので液相形成に関わる酸化物膜中に含有させることが好ましい。かような場合、予め酸化物膜中の物質間で反応させておき、液相形成に関わる酸化物膜中に含有させると各成分が有効に働く。一例を上げると、添加される Sb_2O_3 と添加される Bi_2O_3 の一部とを予め熱処理を加えて固相で反応させておき、 Bi_2O_3 と Sb_2O_3 との合成粉末を添加すると、熱処理の際に Sb_2O_3 の昇華が抑制され、有効な液相が形成される。

【0027】酸化亜鉛系磁器界面に生ずる1対の層よりなるダブル・ショットキー型のバリスタを利用したバリスタは、非直線抵抗特性のすぐれた安定なI-V特性をしめす。1対のダブル・ショットキー型のバリスタよりなるバリスタであるので立ち上がり電圧は約3Vとほぼ定まってくる。かくして製造された磁器界面バリスタ型酸化亜鉛バリスタでは、酸化亜鉛系磁器界面に沿って空乏層が形成され、ダブル・ショットキー型のバリスタが形成される。このバリスタが存在するため、焼結体に電極を形成し電圧を印可してもはじめは電流が流れず、電圧がバリスタ電圧と称される立ち上がり電圧に達すると急激に電流が流れ始め、いわゆるバリスタ特性が現れる。かかるバリスタでバリスタ部分の面積を狭くすることにより低静電容量の低電圧バリスタが得られる。さらにこれらバリスタを組み合わせて所要の低静電容量の低電圧バリスタを得ることができる。

【0028】本発明の磁器界バリスタ型酸化亜鉛バリスタには主として三種類のものがある。その第一のものは酸化亜鉛系磁器の表面の一カ所に液相形成に関わる酸化物膜を介して他の酸化亜鉛系磁器を配置し熱処理を施して酸化亜鉛系磁器積層物を得て、つぎにこの酸化亜鉛系磁器積層物に二個のオーム性電極を形成したものである。その第二のものは酸化亜鉛系磁器の表面の二カ所に液相形成に関わる酸化物膜を介して他の酸化亜鉛系磁器を配置し熱処理を施して酸化亜鉛系磁器積層物を得て、つぎ

にこの酸化亜鉛系磁器積層物に二個のオーム性電極を形成したものである。その第三のものは酸化亜鉛系磁器と液相形成に関わる酸化物膜とを交互に積層し、その積層体に熱処理を施して酸化亜鉛系磁器積層物をえてオーム性電極を形成してなる。

【0029】

【実施例】以下実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。

【0030】（実施例 1）ZnO の粉末と、 Co_3O_4 、 MnO_2 、NiO の粉末を重量比で 81.38 g : 0.954 g : 0.414 g : 0.383 g となるように混合し硝酸アルミニウムを水溶液の形で Al_2O_3 に換算して 1.51 mg 添加した。この混合粉を成型し大気雰囲気下、1300℃で1時間のホットプレス焼成を施した後、0.5mm×0.5mm、厚さ0.3mmの試料サイズに切断、研磨し、二個の酸化亜鉛系磁器を得た。

【0031】次に、 Bi_2O_3 と SnO_2 とを 356.8 g : 30.14 g の比で混合し 550℃で2時間の熱処理を施した後粉砕して Bi_2O_3 と SnO_2 との合成粉を得た。また、 Bi_2O_3 と B_2O_3 とを 111.5 g : 8.7 g の比で混合し 400℃で2時間の熱処理を施した後粉砕して Bi_2O_3 と B_2O_3 との合成粉を得た。かくして得た Bi_2O_3 と SnO_2 との合成粉 50 g、 Bi_2O_3 と B_2O_3 との合成粉を 10 g の割合で混合し水を加えてペースト化し酸化物ペーストを得た。

【0032】前記のようにして得た酸化亜鉛系磁器の片面に前記酸化物ペーストを塗布し、その上に他の酸化亜鉛系磁器をのせて加圧し、大気中、昇温速度 50℃/時間で昇温し、900℃で1時間保持した後、降温速度 50℃/時間で降温して酸化亜鉛を主成分とする板状の酸化亜鉛系磁器積層物を得た。

【0033】次に、図1を参照しながら酸化亜鉛バリスタの作成方法を説明する。図1は本発明の酸化亜鉛系磁器積層物の両面にオーミックな銀電極を形成し、それぞれの電極にハンダでリード線を付けて得た酸化亜鉛バリ

スタ10の概略斜視図である。二個の酸化亜鉛系磁器11、12は酸化物膜よりなる磁器界層13を介して対向している。前記のようにして得た酸化亜鉛系磁器積層物の両面にオーミックな銀電極14、15が形成され、それぞれの電極にハンダでリード線16、17が付けられ、リード線以外の構造物をエポキシ樹脂（図では記入されていない）を塗装する。

【0034】このようにして得られた酸化亜鉛バリスタの電気特性を評価した。初期の電気特性として、立ち上がり電圧 V_{1mA} （1mAの電流を流した時の両端子間の電圧）および非直線抵抗指数 $0.1mA \propto 1mA$ （ V_{1mA} と $V_{0.1mA}$ とを用いて求めた値）、静電容量（1kHz）、 $\tan \delta$ を測定した（なお、以下の記載においては、非直線抵抗指数 $0.1mA \propto 1mA$ を単に α 値と略称することがある）。非直線抵抗指数が大きいほど、サージ吸収能力が大きくなる。又、直流負荷に対する信頼性を評価した。80℃の高温雰囲気中で1.25ミリワットの直流負荷を500時間印加し、バリスタ立ち上がり電圧 V_{1mA} の変化率 $\Delta V_{1mA}/V_{1mA}$ （直流負荷変化率）を測定した。バリスタ立ち上がり電圧 V_{1mA} の変化率 $\Delta V_{1mA}/V_{1mA}$ が小さいほど、酸化亜鉛バリスタの電気特性が安定しており、信頼性が高いことを示している。さらに、サージに対する信頼性を評価した。8×20μsec、5Amp のパルスの10回印加によるバリスタ立ち上がり電圧 V_{1mA} の変化率 $\Delta V_{1mA}/V_{1mA}$ （サージ変化率）を測定した。表1に試料の組成を、表2に電気特性の評価結果を示す。サージ変化率の値が小さいほど、酸化亜鉛バリスタの電気特性が安定しており、信頼性が高いことを示している。いずれも変化率が5%以下で信頼性が高いことを示している。なお、電気特性の評価結果を示す数値は、ロット内の最小値と最大値を示した。

【0035】

【表1】

酸化亜鉛系磁器材料 (wt ratio)					酸化物膜材料 (wt ratio)			
ZnO	Co_3O_4	MnO_2	NiO	Al_2O_3	Bi_2O_3	SnO_2	Bi_2O_3	B_2O_3
81.38g	0.954g	0.414g	0.383g	1.51mg	356.8g	30.14g	111.5g	8.7g
					50g		10g	

【0036】

【表2】

静電容量 (pF)	$\tan \delta$ (%)	V_{1mA}/mm (V)	$0.1mA \propto 1mA$	直流負荷変化率(%) $\Delta V_{1mA}/V_{1mA}$	サージ変化率(%) $\Delta V_{1mA}/V_{1mA}$
71-90	2.3-2.7	3.05-3.2	15-19	-2--+4	-1--+3

【0037】表1および表2より、本実施例の酸化亜鉛系磁器積層物を用いた酸化亜鉛バリスタは、静電容量が小さくて非直線抵抗特性がよく、長時間の直流負荷に対してもまたサージに対しても、立ち上がり電圧 V_{1mA} の変化率 ($\Delta V_{1mA}/V_{1mA}$) の絶対値が5%以下で、信頼性が優れていた。また、表2に示されているように、ロッ

ト内の電気特性のバラツキもちいさかった。表2には示されていないが、本実施例の酸化亜鉛系磁器積層物を用いて酸化亜鉛バリスタを作成すると、ロット間の電気特性のバラツキも、ロット内の電気特性のバラツキと同様にちいさかった。

【0038】（実施例 2）次に、実施例 1 と類似の方

法で酸化亜鉛系磁器を作成した。ZnOの粉末と、 Co_3O_4 、 MnO_2 、 MgO の粉末を重量比で81.38 g : 0.954 g : 0.414 g : 0.806 gとなるように混合し硝酸アルミニウムを水溶液の形で Al_2O_3 に換算して1.02mg 添加した。この混合粉を成型し大気雰囲気下、1300°Cで1時間のホットプレス焼成を施した後、0.5mm×0.5mm、厚さ0.3 mmのサイズの酸化亜鉛系磁器を2個と5 mm×1 mm×0.3mmの酸化亜鉛系磁器を1個切断、研磨し、酸化亜鉛系磁器を得た。

【0039】次に、 Bi_2O_3 と Sb_2O_3 とを139.8 g : 58.3 gの比で混合し550°Cで2時間の熱処理を施した後粉碎して Bi_2O_3 と Sb_2O_3 との合成粉を得た。また、 Bi_2O_3 と B_2O_3 とを111.5 g : 8.7 gの比で混合し400°Cで2時間の熱処理を施した後粉碎して Bi_2O_3 と B_2O_3 との合成粉を得た。さらにまた、 Bi_2O_3 と Cr_2O_3 とを111.5 g : 38.0 gの比で混合し550°Cで2時間の熱処理を施した後粉碎して Bi_2O_3 と Cr_2O_3 との合成粉を得た。かくして得た Bi_2O_3 と Sb_2O_3 との合成粉を50 g、 Bi_2O_3 と B_2O_3 との合成粉を10 g、 Bi_2O_3 と Cr_2O_3 との合成粉10 gの割合で混合し水を加えてペースト化し酸化物ペーストを得た。

【0040】次に、図2を参照しながら酸化亜鉛バリスタの作成方法を説明する。図2は本発明の酸化亜鉛系磁器積層物に電極を形成しリード線をつけて得た酸化亜鉛バリスタ20の概略断面図である。前記のようにして得た酸化亜鉛系磁器の上面二カ所に前記酸化物ペーストを

塗布して得られた酸化物膜を介して、酸化亜鉛系磁器が配置され、大気中、昇温速度50°C/時間で昇温し、930°Cで1時間保持した後、降温速度50°C/時間で降温し、本発明の酸化亜鉛系磁器積層物が得られた。酸化物膜よりなる磁器界面22、23を挟んで酸化亜鉛系磁器24、25が積層され、それぞれの上に二電極26、27にハンダでリード線28、29が付けられている。

【0041】このようにして得られた酸化亜鉛バリスタの電気特性を実施例1と類似の方法で評価した。初期の電気特性として、電流を流し立ち上がり電圧V1mAおよび静電容量(1 kHz)、 $\tan \delta$ 、非直線抵抗指数 α を測定した。直流負荷試験では2.5 mWを500時間印加したときの変化率を求めた。また、 $8 \times 20 \mu\text{sec}$ 、5 Ampのパルスの10回印加によるバリスタ立ち上がり電圧V1mAの変化率 $\Delta V1\text{mA}/V1\text{mA}$ (サージ変化率)を測定した。表3に試料の組成を、表4に電気特性の評価結果を示す。サージ変化率の値が小さいほど、酸化亜鉛バリスタの電気特性が安定しており、信頼性が高いことを示している。いずれも変化率が5%以下で信頼性が高いことを示している。なお、電気特性の評価結果を示す数値は、ロット内の最小値と最大値を示した。

【0042】

【表3】

酸化亜鉛系磁器材料 (wt ratio)					酸化物膜材料 (wt ratio)					
ZnO	Co_3O_4	MnO_2	MgO	Al_2O_3	Bi_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3	B_2O_3	Bi_2O_3	Cr_2O_3
81.38g	0.954g	0.414g	0.806g	1.02mg	356.8g	30.14g	111.5g	8.7g	111.5g	38.0g
					50%		10%		10%	

【0043】

【表4】

静電容量 (pF)	$\tan \delta$ (%)	V1mA/mm (V)	0.1mA α 1mA	直流負荷変化率(%) $\Delta V1\text{mA}/V1\text{mA}$	サージ変化率(%) $\Delta V1\text{mA}/V1\text{mA}$
35-45	2.2-3.0	5.9-6.2	16-19	-1-3	0-2

【0044】表3および表4より、本実施例の酸化亜鉛系磁器を用いた酸化亜鉛バリスタは、静電容量が小さく、非直線抵抗特性がよく、長時間の直流負荷に対してもまたサージに対しても、立ち上がり電圧V1mAの変化率($\Delta V1\text{mA}/V1\text{mA}$)の絶対値が5%以下で、信頼性が優れていた。また、表4に示されているように、ロット内の電気特性のバラツキも小さいかった。表4には示されていないが、本実施例の酸化亜鉛系磁器を用いて酸化亜鉛バリスタを作成すると、ロット間の電気特性のバラツキも、ロット内の電気特性のバラツキと同様に小さいかった。

【0045】(実施例3) ZnOの粉末と、 Co_3O_4 、 MnO_2 、 BeO の粉末を重量比で81.38 g : 0.954 g : 0.414 g : 0.500 gとなるように混合し硝酸アルミニウムを水溶液の形で Al_2O_3 に換算して0.76 mg 添加した。この混合粉をCIP成型し大気雰囲気下、1400°Cで3時間の焼成を施した

後、0.5mm×0.5mm、厚さ0.3 mmの試料サイズに切断、研磨し、酸化亜鉛系磁器を得た。

【0046】次に、 Bi_2O_3 と Sb_2O_3 と TiO_2 を178.4 g : 21.9 g : 20.0 gの比で混合し550°Cで2時間の熱処理を施した後粉碎して Bi_2O_3 と Sb_2O_3 と TiO_2 の合成粉を得た。また、 Bi_2O_3 と B_2O_3 とを111.5 g : 8.7 gの比で混合し400°Cで2時間の熱処理を施した後粉碎して Bi_2O_3 と B_2O_3 との合成粉を得た。さらに、 Bi_2O_3 と Cr_2O_3 とを111.5 g : 38.0 gの比で混合し550°Cで2時間の熱処理を施した後粉碎して Bi_2O_3 と Cr_2O_3 との合成粉を得た。かくして得た Bi_2O_3 と Sb_2O_3 と TiO_2 の合成粉5.0 g、 Bi_2O_3 と B_2O_3 との合成粉を1.0 g、 Bi_2O_3 と Cr_2O_3 との合成粉を1.0 gの割合で混合し水を加えてペースト化し酸化物ペーストを得た。

【0047】次に、図3を参照しながら酸化亜鉛バリスタの作成方法を説明する。図3は本発明の酸化亜鉛系磁器積層物の両面にオーミックな銀電極を形成し、それぞ

れの電極にハンダでリード線を付けて得た酸化亜鉛バリスタ30の概略断面図である。前記のようにして得た酸化亜鉛系磁器4枚と前記酸化物ペーストによる酸化物膜3枚とを交互に積層し、大気中、昇温速度50℃/時間で昇温し、870℃で1時間保持した後、降温速度50℃/時間で降温して酸化亜鉛を主成分とする積層状の酸化亜鉛系磁器積層物を得た。図中、酸化亜鉛系磁器31と酸化物膜よりなる磁器界層32とは交互に積層されている。次に、この酸化亜鉛系磁器積層物の両面にはオーミック電極33、34が形成され、電極にはハンダでリード線35、36を付けた後、リード線以外の構造物をエポキシ樹脂塗装することによって酸化亜鉛バリスタが形成されている。

【0048】 このようにして得られた酸化亜鉛バリスタ

酸化亜鉛系磁器材料 (wt ratio)					酸化物材料 (wt ratio)					
ZnO	Co ₃ O ₄	MnO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	TiO ₂	B ₂ O ₃	Hf ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
81.38g	0.954g	0.414g	0.500g	0.76mg	178.4g	21.9g	20g	111.5g	8.7g	111.5g
					50g			10g		10g

【0050】

【表5】

静電容量 (pF)	tan δ (%)	V1mA/mm (V)	0.1mA α 1mA	直流負荷変化率(%) ΔV1mA/V1mA	サージ変化率(%) ΔV1mA/V1mA
26-32	2.5-2.8	9.1-9.5	14-18	-1-4	-2--3

【0051】 表5および表6より、本実施例の酸化亜鉛系磁器積層物を用いた酸化亜鉛バリスタは、非直線抵抗特性がよく、長時間の直流負荷に対してもまたサージに対しても、立ち上がり電圧V1mAの変化率(ΔV1mA/V1mA)の絶対値が5%以下で、信頼性が優れていた。また、表6に示されているように、ロット内の電気特性のバラツキもちいさかった。表6には示されていないが、本実施例の酸化亜鉛系磁器を用いて酸化亜鉛バリスタを作成すると、ロット間の電気特性のバラツキも、ロット内の電気特性のバラツキと同様に小さかった。

【0052】

【発明の効果】 以上三つの実施例を使って説明したように、本発明は、低静電容量で非直線抵抗特性などの電気特性および信頼性にすぐれた低電圧用酸化亜鉛バリスタを高い歩留りで提供する。電子回路のデジタル化がすすんでくると、高い周波数のノイズが発生し、デジタル化された各種電子装置で高い周波数のノイズの除去が急務となっている。とくに半導体を用いた回路では、立ち上がり電圧が10ボルト以下の低電圧用バリスタが求められる。従来の粒界バリア型ではサージ吸収能力は優れていたが低電圧用では素子の焼結体の電極間のバリアの数をコントロールできず、立ち上がり電圧の値のバラツキが大きく、実用化が困難であった。本発明では、二個の高い密度の酸化亜鉛系磁器で挟まれた磁器界層にはダブル・ショットキー型のバリアが形成され、電極を付けることによって低電圧バリスタを得た。そし

たの電気特性を実施例1と類似の方法で評価した。直流負荷試験では3.5mWを500時間印加したときの変化率を求めた。また、8×20μsec、5Ampのパルス10回印加によるバリスタ立ち上がり電圧V1mAの変化率ΔV1mA/V1mA(サージ変化率)を測定した。表5に試料の組成を、表6に電気特性の評価結果を示す。サージ変化率の値が小さいほど、酸化亜鉛バリスタの電気特性が安定しており、信頼性が高いことを示している。いずれも変化率が5%以下で信頼性が高いことを示している。なお、電気特性の評価結果を示す数値は、ロット内の最小値と最大値を示した。

【0049】

【表5】

て磁器界層の面積を小さくして低静電容量で低電圧用の酸化亜鉛バリスタを得た。実施例では、電極材料として実施の容易な銀を用いたが、酸化雰囲気中で酸化しない金属や合金を用いることができる。また、実施例では、磁器界層を形成する材料としてBi₂O₃、Sb₂O₃、B₂O₃、Cr₂O₃、TiO₂、SnO₂の中の2~3種を選び混合し熱処理を施して、あるいはそれらの熱処理を施した混合粉を組み合わせ用いたが、PbO、SiO₂、Ta₂O₅、GeO₂、BaO、SrO、Y₂O₃、Pr₂O₃、CoO、MnOをも含めた中から選ぶと漏れ電流が小さいとか、高電流域で非直線性に優れているとか、低温での電極形成に適しているなど、それぞれ特徴のあるバリスタを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で作成した板状タイプの酸化亜鉛バリスタの概略斜視図。

【図2】本発明の実施例2で作成した板状タイプの酸化亜鉛バリスタの概略断面図。

【図3】本発明の実施例3で作成した積層タイプの酸化亜鉛バリスタの概略断面図。

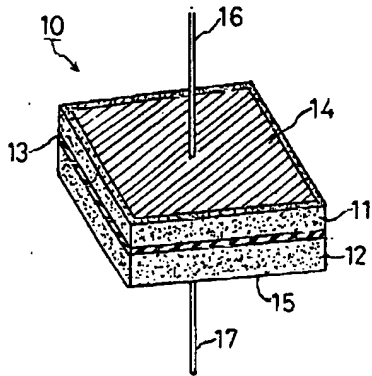
【符号の説明】

- 10 酸化亜鉛バリスタ
- 11、12 酸化亜鉛系磁器
- 13 磁器界層
- 14、15 電極
- 16、17 リード線
- 20 酸化亜鉛バリスタ

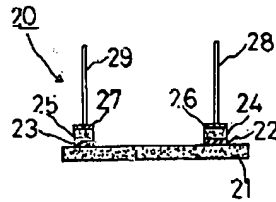
21 酸化亜鉛系磁器
22、23 磁器界面層
24、25 酸化亜鉛系磁器
26、27 電極
28、29 リード線

30 酸化亜鉛バリスタ
31 酸化亜鉛系磁器
32 磁器界面層
33、34 電極
35、36 リード線

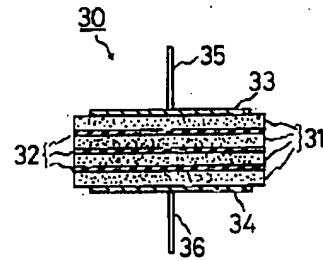
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA06 AA07 AA09 AA10 AA11
AA12 AA16 AA21 AA22 AA25
AA27 AA28 AA29 AA32 AA35
AA36 AA37 AA38 AA39 AA40
AA42 AA43 BA04 CA08 GA09
GA27
5E034 CA07 CA08 CB01 CC02 CC10
CC17 DA02 DA07 DB01 DB11
DC02 DD03